

## §20. Внутренняя энергия идеального газа

Термодинамический метод описания систем многих частиц использует при описании макроскопические параметры – физические величины, относящиеся к системе в целом. Ещё одним таким макропараметром, описывающим системы, является внутренняя энергия  $U$ , понятие которой было введено в §16. Эта энергия связана со всевозможными движениями частиц системы и их взаимодействиями между собой, включая энергию, обусловленную взаимодействием и движением частиц, составляющих сложные частицы.

$$U = E'_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}^{\text{взаим}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N E_{\text{пот}_{ij}}.$$

Как было сказано в том же §16, простейшей моделью систем с большим количеством является идеальный газ. В этой модели принимается, что частицы идеального газа не взаимодействуют друг с другом на расстоянии, и потенциальная энергия такого взаимодействия равна нулю. Внутренняя энергия определяется как сумма кинетических энергий частиц (с некоторыми оговорками про энергию частиц, составляющих сложные частицы).

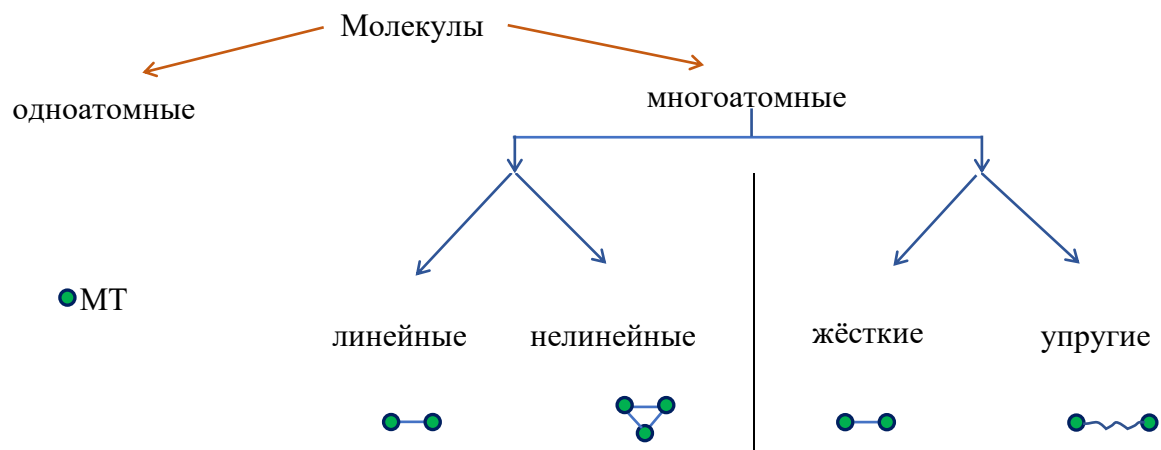
$$U_{\text{иг}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} = \sum_{i=1}^N E_{\text{кин}_i}.$$

Умножим и разделим это выражение на число частиц в системе  $N$ :

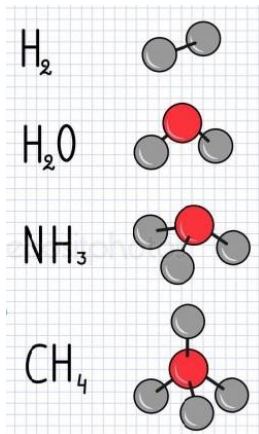
$$U_{\text{иг}} = N \cdot \frac{\sum_{i=1}^N E_{\text{кин}_i}}{N} = N \cdot \langle E_{\text{кин}}^{\boxed{1}} \rangle,$$

где  $\langle E_{\text{кин}}^{\boxed{1}} \rangle$  – среднее значение кинетической энергии одной частицы.

Рассмотрим эту величину подробнее, учитывая возможные строения частиц (молекул).



## 1. одноатомная частица.



Вся энергия кинетическая энергия такой молекулы – энергия её поступательного движения

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{m}{2} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{m}{2} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) =$$

Мы помним, что все частицы в системах с большим  $N$  одинаковы, а их направления движения равноправны. Природа не знает, где «лево», а где «право», где ось  $X$ , а где ось  $Z$  системы координат. Это всего лишь наши договорённости. Следовательно, в нашей сумме все три слагаемых равны:

$$= 3 \cdot \frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle = 3 \cdot \frac{m}{2} \cdot \frac{kT}{m} = 3 \cdot \frac{kT}{2}.$$

Здесь мы использовали значение  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$ , вычисленное в § 17.

Если бы мы подробнее занимались статистическим методом описания частиц, мы могли бы показать, что на каждое слагаемое типа  $\frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle$ , соответствующее изменению одной из координат, приходится одинаковая энергия, равная  $\frac{kT}{2}$ .

Это положение – суть *теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы*, которая связывает температуру системы с её средней энергией. Теорема утверждает (в рамках классической статистической физики), что *при тепловом равновесии на каждое квадратичное слагаемое в выражении для энергии в среднем приходится одинаковое количество энергии*:

$$\langle \varepsilon_n \rangle = \frac{kT}{2}.$$

Молекула *одноатомного* идеального газа имеет  $i = 3$  степени свободы (см. §3) и в состоянии термодинамического равновесия обладает средней кинетической энергией равной:

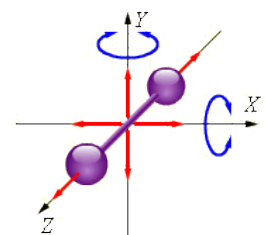
$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = 3 \frac{kT}{2},$$

$k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – макропараметр системы – мера интенсивности теплового движения, а также температура, которую можно измерить (см. §19).

## 2. двухатомная жёсткая молекула.

Помимо поступательного движения (вдоль  $X, Y, Z$  – осей) такая молекула может ещё и вращаться относительно двух любых осей (на картинке это оси  $X, Y$ ).

Вращения относительно третьей оси  $Z$  быть не может, также как и у одноатомной молекулы. Атомы – МТ, следовательно, расстояние до оси вращения у них равно нулю (т.е. равен нулю момент инерции  $I_z$  относительно этой оси (см. §14)). В силу симметрии молекулы моменты инерции относительно двух других осей будут равны:  $I_x = I_y$ .



Таким образом, двухатомная молекула имеет:

- ✓ 3 поступательные степени свободы;
- ✓ 2 вращательные степени свободы.

$$\langle E_{\text{кин}}^{\boxed{1}} \rangle = \left\langle \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} + \frac{I_x \omega_x^2}{2} + \frac{I_y \omega_y^2}{2} \right\rangle = 3 \cdot \frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle + 2 \cdot \frac{I_x}{2} \langle \omega_x^2 \rangle = 5 \frac{kT}{2},$$

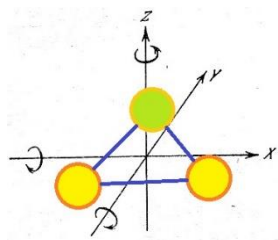
согласно всё той же теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы,  $i = 5$  — число степеней свободы двухатомной жёсткой молекулы.

Полученное выражение справедливо для любой многоатомной *линейной жёсткой* молекулы (на картинке  $HCN$  — молекула синильной кислоты):



$$\langle E_{\text{кин}}^{\boxed{1}} \rangle = 5 \frac{kT}{2}.$$

### 3. трёхатомная (и более) нелинейная жёсткая молекула.



Трёхатомная (и более) нелинейная жёсткая молекула имеет:

- ✓ 3 поступательные степени свободы;
- ✓ 3 вращательные степени свободы.

$$\begin{aligned} \langle E_{\text{кин}}^{\boxed{1}} \rangle &= \left\langle \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} + \frac{I_x \omega_x^2}{2} + \frac{I_y \omega_y^2}{2} + \frac{I_z \omega_z^2}{2} \right\rangle = \\ &= 3 \cdot \frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle + 3 \cdot \frac{I_x}{2} \langle \omega_x^2 \rangle = 6 \frac{kT}{2}. \end{aligned}$$

$$\langle E_{\text{кин}}^{\boxed{1}} \rangle = 6 \frac{kT}{2}, \quad i = 6$$

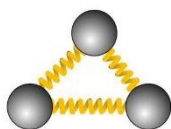
Таким образом, среднее значение кинетической энергии одной жёсткой молекулы может быть найдено по формуле:

$$\langle E_{\text{кин}}^{\boxed{1}} \rangle = i \frac{kT}{2}.$$

### 4. упругие молекулы (молекулы с упругой связью между атомами).



У таких молекул к поступательным и вращательным степеням свободы добавляются ещё и колебательные степени. Атомы в такой молекуле могут совершать колебательные движения относительно центра масс молекулы



подобно шарикам, соединённым между собой пружиной. Такое движение характеризуется не только кинетической энергией, но и потенциальной энергией упругой деформации связи. Поэтому число колебательных степеней свободы молекулы всегда удваивается:

$$\begin{aligned} \langle E_{\text{кин}}^{\boxed{1}} \rangle &= \langle E_{\text{кин}}^{\text{пост}} + E_{\text{кин}}^{\text{вращ}} + (E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}})^{\text{колеб}} \rangle = \\ &= (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}) \frac{kT}{2} = i \frac{kT}{2} \end{aligned}$$

Необходимо отметить, что упругие свойства молекул проявляются только при температурах систем больших  $T > 1000 \text{ K}$ . При меньших температурах колебательные степени свободы молекул считаются «выключенными». У атомов в молекулах не хватает энергии на колебания,

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ.}}$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа может быть рассчитана по формуле:

$$U_{\text{иг}} = N \cdot \langle E_{\text{кин}}^{\boxed{1}} \rangle = N \cdot i \cdot \frac{kT}{2} =$$

Чтобы избавиться от числа частиц системы  $N$  умножим и разделим наше выражение на число Авогадро  $N_A$  (см. §16):

$$\frac{N}{N_A} = \nu -$$

количество вещества системы,  $[\nu] = \text{моль}$ .  $R = kN_A = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$  – универсальная газовая постоянная.

$$= \frac{i}{2} \cdot \frac{N}{N_A} \cdot kN_A \cdot T = \frac{i}{2} \nu RT.$$

$$\boxed{U_{\text{иг}} = \frac{i}{2} \nu RT} -$$

внутренняя энергия идеального газа.

Одноатомный идеальный газ:  $U = \frac{3}{2} \nu RT$ ; двухатомный –  $U = \frac{5}{2} \nu RT$ .

Как видно из формулы внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, следовательно она имеет вполне определённое значение в любом равновесном состоянии системы. Это означает, что внутренняя энергия  $U$  является функцией состояния, что согласуется с тем, что мы получили в §16, а её бесконечно малое изменение будет обозначаться  $dU$  (см. §7).